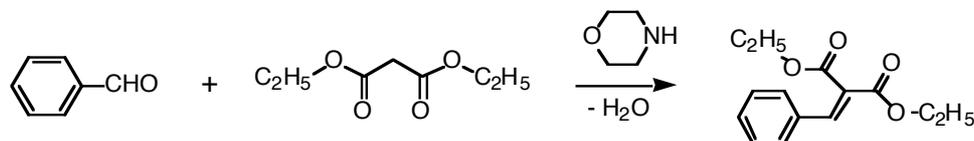
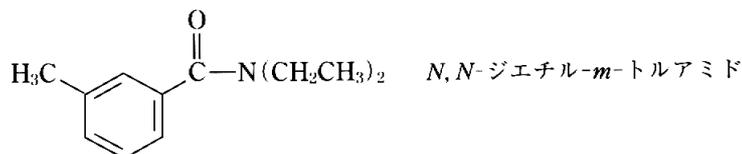


問1. カルボニル化合物と活性メチレン化合物を、2級アミンを触媒量用いて脱水縮合させることができる (Knoevenagel 反応)。この反応は右図の中間体を経由するので、塩基として2級アミンを使うのがコツである。反応機構の詳細を記せ。矢印『 \curvearrowright 』を使うこと。



問2.

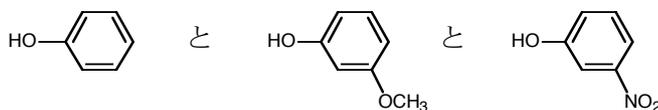
10・66 *N,N*-ジエチル-*m*-トルアミド (DEET) は多くの虫よけ剤中の活性成分である。*m*-プロモトルエンから出発してこの物質を合成するにはどうしたらよいか。



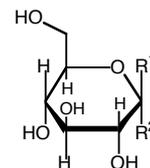
問3. 天然に産するコニイン、 $C_8H_{17}N$ は Hofmann 脱離を行うと、5-(*N,N*-ジメチルアミノ)-1-オクテンとなる。コニインが第二級アミンであるとしたら、その構造はなにか。

問4. 次の3つの化合物で、次の序列を答えよ。理由も添えること。ただし、 $\sigma(m-OCH_3) = 0.11$ 、 $\sigma(m-NO_2) = 0.71$ である。

(1) 酸性の強い順。 (2) ニトロ化 (芳香族置換で部位は問わない) の反応速度の速い順。



問5. (1) β -D-グルコピラノース (右図) は8つのアルドヘキソースのうちでもっとも安定である、という記載が教科書にある。そう書かれる理由を述べよ。



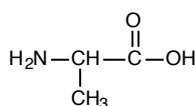
(2) D-グルコピラノースを熱希硝酸で処理すると光学活性なアルダル酸を与えるが、他のD-アルドヘキソースのうちで、同様の処理により光学不活性なアルダル酸を与えるものがある。そのようなアルドヘキソースの構造式をフィッシャー式ですべて書け。

α -D-グルコピラノース : $R^1=H, R^2=OH$
 β -D-グルコピラノース : $R^1=OH, R^2=H$

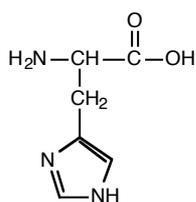
問6. 2つのトリペプチド Pro-Ala-His と Trp-Pro-Ala がある。

(1) Trp-Pro-Ala について、等電点で最も多く存在している化学種の構造式を書け。

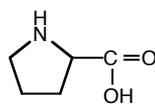
(2) 2つのトリペプチドのほぼ等量の混合物を溶かした水溶液を用いて電気泳動にかけた。それぞれのトリペプチドは高電位側、低電位側のどちらの極の方へ移動しやすいか。理由を添えて答えよ。



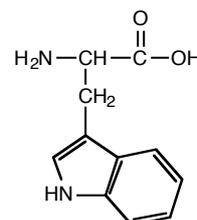
アラニン (Ala)



ヒスチジン (His)



プロリン (Pro)



トリプトファン (Trp)